

고분자 블렌드에서 보여지는 전단 응력으로 인한 혼합과정과 그 이후의 Spinodal Decomposition 현상

반용병* · A. I. Nakatani · C. C. Han

* 한국과학기술연구원 섬유고분자연구소, Polymers Division, NIST, Gaithersburg, MD 20899 USA
(1993년 4월 30일 접수)

Shear-Induced Mixing and Spinodal Decomposition of the PSD/PB/DOP System

Yong-Byung Ban*, A. I. Nakatani, and C. C. Han

* Fiber Science Laboratory, KIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, 130-650, KOREA
Polymers Division, NIST, Gaithersburg, MD 20899 USA

(Received April 30, 1993)

요약: 새로이 제작된 광산란 장치를 이용하여 다양한 전단 속도 하에서 고분자 블렌드 용액의 균일화 현상과 그 이후의 상분리 과정을 관찰하였다. 전체 고분자 농도가 8 wt%로 일정한 PSD/PB/DOP계는 전형적인 UCST를 보여주는데, 상온에서는 두 상으로 존재하지만 전단 속도가 329 s^{-1} 이상에서 흐름으로 인한 균일화가 일어난다. 또한 상분리가 일어나는 조건에서 전단 흐름에 대한 수평과 수직 성분의 q_m 과 I_m 의 성장 과정이 다르게 관측되었으며, 산란 패턴에서도 지금까지 보고되어져 온 결과와는 다른 비등방형태의 "spinodal ring"이 얻어졌다. 이러한 결과들은 상분리 메카니즘 이론을 정립하는 데 필요한 또 하나의 실험 자료가 될 것이다.

Abstract: Shear-induced homogenization of 8 wt% solutions of deuterated polystyrene and polybutadiene mixtures with off-critical composition was studied by small angle light scattering method. In the shear-induced state, the solution was found to be in single phase that the scattering pattern parallel to the flow being significantly suppressed by shear, in comparison with those perpendicular to the flow. The early-stage unmixing behavior after the cessation of steady-state shear at $S > S_c$ was also examined, the results of which indicate that anisotropic spinodal decomposition of the mixture was found with different ordering process of $q_{m,||}$ and $q_{m,\perp}$.

서론

고분자들간의 상용성은 일반적으로 혼하게 일어나지 않는 것으로 여겨져 왔으나, 최근 문헌에 혼합가능한 고분자 블렌드에 대해서 빈번하게 보고되고 있

다.¹ 고분자의 상거동을 조절할 수 있고 고분자 혼합물간의 조성을 조절함으로써 전 범위의 물성을 가진 재료를 개발할 수 있는 가능성을 제시하기 때문에 많은 연구자들이 이 분야에 노력하고 있다. 이 분야에서의 연구는 최근에 블렌드의 혼합성에 관한 이론

적, 실험적 연구가 주로 집중되어 있다.² 특히 평형 조건하에서 부분적으로 혼합가능한 블렌드의 상분리 메카니즘³에 관해서 연구되고 있다. 특히 흐름(flow)의 영향은 온도 구배와 변형속도 조건이 중요한 변수로 작용하는 블렌드 공정, 즉 용융 압출(melt extrusion)이나 압출 성형(injection moulding) 같은 산업적인 공정에 많이 나타난다. 마지막 단계의 생산품의 구조나 물성이 흐르는 용융체의 구조에 많이 영향을 받기 때문에, 고분자 블렌드의 상기동에서 흐름에 대한 영향을 잘 이해해야 한다. 비슷한 맥락에서 상분리 구조 메카니즘 역시 용융체의 응력에 의해 영향을 받고 있다.

저분자 혼합물이나 기대분자성 유체 혼합물의 상전이에 대한 흐름의 영향은 최근에 많이 연구되고 있다. 흐름은 액액혼합물의 상기동에 현격한 영향을 주고 있음이 발견되었고, 이 효과는 공정중에 고분자 블렌드 상태를 이해하는데 있어서 특별히 고려되어야 한다는 것이 분명해졌는데, 그 이유는 많은 혼합물들이 흐름하에서 공존 곡선(coexistence curve)의 변화방향이나 정도 크기에 있어서 중요한 차이를 보여주고 있기 때문이다. Onuki⁴와 Beysons⁵은 전단 흐름(shear flow)하에서 저분자 혼합물의 UCST(upper critical solution temperature)가 낮아짐을 발견했다. 대개 임계 온도에서의 그 변화 정도는 1C이하이고, 변화를 보기 위해서는 10^3s^{-1} 정도의 전단 속도(shear rate)가 최소한 필요하다. 그러나, 고분자 용액에서는 UCST 변화를 보기 위해서 전단 흐름 속

도는 최소 10s^{-1} 정도이어도 되고, 온도 차이의 폭도 28C로 큰 변화를 볼 수가 있다. 또한 저분자 혼합물에서는 단지 shear-induced mixing만 발견되는 것에 반해, 고분자 용액에서는 mixing과 demixing 모두가 관측되고 있다.⁶

고분자 용액에서는 진단 효과를 관측하기 쉽기 때문에 현재 많은 중요한 데이터들이 있는데, Rangel-Nafaile⁶에 의해서 정리되어 있다. 흐름 하에서의 고분자 블렌드의 상기동에 대한 연구들은 아직까지 크게 실험이나 이론으로 알려져 있지 않고, 여전히 더 많은 연구가 진행되어야 하는 분야로 남아 있다. 이러한 계에 대한 연구는 최근에 시작되었고, 실험 데이터는 극히 미비한 실정이다.

고분자의 상용성에서 흐름의 영향에 관한 문헌의 대부분의 결과가 shear-induced mixing을 보고하고 있는데 최근 몇개의 논문을 요약하면 다음과 같다. Hindawi의 발표논문¹⁴에서, 단순 전단응력(simple shear)하에서 Poly(ethylene-co-vinyl acetate)와 chlorinated polyethylene블렌드의 연구가 재래적인 sliding-plate 장치에 의해 측정되었는데, 혼합정도에 따라 탁점이 30C이상이나 높게 관측되었다. 그러나 장치의 한계성 때문에 다양한 범위의 전단 속도(shear rate) 측정과 공존 곡선(coexistence curve)의 변화를 알아 볼 수 없었다.

Rector¹⁵는 spinodal decomposition에 대한 Cahn-Hilliard 모형의 기본을 두고 spinodal curve에 대한 외부 흐름의 영향을 예견하였다. 그의 내용에서는

Table 1. Literature Data on the Shear-Induced Phase Separations in Polymeric Solutions and Blends

System	Phase diagram	Shear-induced	Ref.
PS in DOP	UCST	demixing	Philippoff ⁷
PS in t-butyl acetate	UCST	mixing	Wolf ⁸
PS in t-decalin	UCST	mixing and demixing	Philippoff ⁷
PS in dimethyl phthalate	-	demixing	Lodge ⁹
PMMA in dimethyl phthalate	-	demixing	Lodge ⁹
PE and PET solutions	-	demixing	McHugh ¹⁰
PS/PB	UCST	mixing	Han ¹¹
PS/PVME	LCST	mixing	Han ¹¹
PS/PB/DOP	UCST	mixing	Han ¹¹ , Hashimoto ¹³

블랜드의 자유 에너지는 탄성 dumbbell 모델을 사용해서 구한 저장 탄성 에너지와 부가적이라고 생각했고, 조성에 대한 1차 normal stress difference에 대한 2차 미분함수의 부호의 결정이 고분자 블랜드의 상용성에 대한 흐름의 영향을 예견할 수 있다고 결론지었다. 실험적으로는 cone-and-plate rheometer를 사용해서 PS/PVME 블랜드의 정적상태의 전단응력에 관련된 물성을 측정했고, 점도-온도의 관계에서 불연속성에 의한 상분리를 보고했다. 그들이 개발한 모델을 사용하여 계산한 결과는 실험치에 비교해 볼 때 다소 작은 탁점증가를 보여주었다.

또한 Katsaros¹⁶는 PS/PVME 블랜드에서 등온 flow-induced 변화 정도를 조사하기 위해서 평행한 두 plates사이에서의 extensional flow와 shear flow를 사용했다. 빛의 강도를 이용하여 측정된 결과, 상용성의 증가는 탁도의 감소로 보여짐으로 블랜드의 균일성을 결정했다. spinodal curve 안쪽에서의 온도 조건에서, 두 종류의 흐름의 속도가 증가함에 따라 상용성도 증가한다는 flow-induced mixing을 보고했다. 그 변화는 평형 LCST(lower critical solution temperature) 보다 3°C~12°C까지 크게 증가시켰다. 그들은 또한 광선 곡선보다 30°C 낮은 온도에서 flow-induced 상분리도 관측했다. 이러한 현상에 대한 해석으로, 혼합 자유에너지가 특정 인력이 접촉한 인력의 강도와 능력에 의존한다고 주장했다. 그러므로 군(group)들이 서로 모이고 특정인력을 형성하게 되는 조그마한 변화가 상거동에 중요한 영향을 미친다. 또 만약 블랜드의 어느 성분이 펼쳐지고 방향성을 지녔다면 혼합 엔트로피는 감소되어 혼합이 어려워진다. 그래서 저자는 혼합 자유에너지의 엔탈피항과 엔트로피항의 경쟁효과로써 flow-induced 변화를 설명할 수 있다고 결론을 내렸다. 변형은 특정 인력의 접촉을 증진시키고 엔탈피항의 증가로 인해 상용성이 증가할 수 있다. 혼합 엔트로피를 감소함으로써 상용성은 감소한다. 낮은 온도에서는 엔트로피항이 지배적이지만, 높은 온도에서는 엔탈피항이 지배적이다. 그러므로 흐름으로 인한 특정 인력 접촉을 증가함으로써 LCST는 올라가고, 반면에 엔트로피 감

소는 UCST를 증가시킨다.

그리고 Nakatani¹¹는 중성자 산란장치 (small angle neutron scattering, SANS)를 사용해서 coaxial cylinders 타입의 tangential shear flow하에서 이성분 고분자 블랜드의 농도 요동을 조사하였다. 탁점의 위 아래 온도 범위에서 실험은 shear rate의 함수로써 행해졌고 결과 데이터는 spinodal temperature로 외삽되었다. 2개의 계가 연구되었는데, LCST를 보여주는 dPS/PVME계와 UCST를 보여주는 dPS/PB 블랜드를 조사하였다. dPS/PVME 경우, 흐름 방향에 평행한 면에서 전단 속도 증가에 따라서 spinodal temperature는 증가하였으나 수직인 방향에서는 온도의 변화가 보이지 않았다. 그래서 흐름방향에서는 shear-induced mixing 효과가 있으나, 수직인 방향에서는 그런 효과가 없었다고 결론지었다. 또한 dPS/PB인 경우는 흐름에 대한 두 방향 모두에서 shear rate가 증가함에 따라 산란 강도는 감소하므로, 두 방향 모두에서 shear-induced 혼합이 보여졌다.

요약하건대, 흐름으로 인한 혼합의 변화현상이 관찰되었으나, 아직까지 뚜렷한 결론이 없다. 실험 데이터가 부족하고 그것을 측정할 만한 정교한 장치의 제작이 없었으며, 따라서 이론적으로도 설명이 부족한 상태이다. 현재 소수의 학자들¹⁷이 고분자 체인의 변형으로 인한 탄성 에너지를 부가하는 정도에서의 열역학적 설명을 시도하였을 뿐이고, 혼합 엔탈피항을 수정하는 시도는 아직 없었다. 특히 전단력은 분자량이 다소 큰 고분자 블랜드에서의 혼합에서 특정한 상호 분자 인력을 야기하는 것이므로 엔탈피항에 대한 고려가 필요하다. 또한 다른 비열역학이론^{18,19}에 따르면, 농도 요동의 성장에 기본을 둔 것이어서 flow-induced mixing에 대한 설명은 만족스럽지 못하고 있다.

그래서 본 논문은 새로운 광산란 장치를 제작²⁰해서, 다양한 범위의 전단 속도하에서 고분자 블랜드(PSD/PB/DOP)의 shear-induced mixing 현상을 관찰하고, 그에 따른 상분리 메커니즘을 이해하고자 한다. 특히 흐름에 대한 수직과 수평성분을 각각 측

정할 수 있는 장점이 있으므로, 흐름으로 인한 상분리 현상을 다각적으로 분석하여 이론적인 설명에 도움이 되고자 한다.

실험 방법

사용 물질. 분자량이 8.5×10^4 인 PSD(deuterated polystyrene, Polymer Laboratories 제품)과 2.2×10^4 인 PB (polybutadiene, Polysciences 제품)을 DOP(dioctyl phthalate)에 녹여서 얻은 대략적인 상태를 Fig. 1에 나타내었다. 고분자 블랜드의 전체 농도는 8 wt%로 고정시키고, 서로의 무게비를 변화시키면서 탁점을 측정하였다. 여기서 deuterated PS를 사용한 이유는 추후 논문에 중성자 산란 장치(SANS, small angle neutron scattering)를 이용해서 얻은 실험 결과와 비교할 목적으로 선택되었을 뿐이다. 상온에서 PSD와 PB를 50 : 50으로 혼합한 조성은 두 상(two-phase)영역이나, shear flow로 인해 혼합이 이루어져 균일상을 보여주기도 한다. 모든 실험은 이 조성에서 이루어졌다.

광산란 장치. 광원은 He-Ne laser(632.8 nm)를 사용하였고, 직경 10 cm인 원형의 석영으로 제작한 cone(각도는 1.15°)와 plate 사이에 시료를 넣고 다양

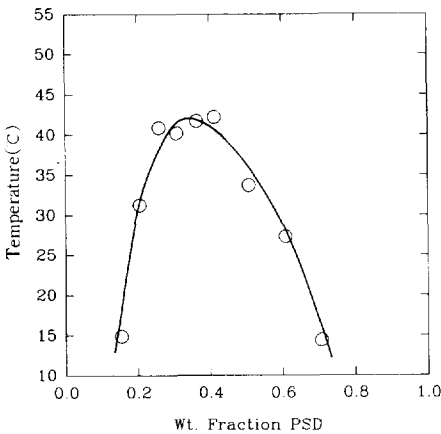


Fig. 1. Cloud point curve for 8wt% deuterated polystyrene/polybutadiene in dioctyl phthalate. In 50 : 50 (PSD/PB) case, cloud point equals 34°C.

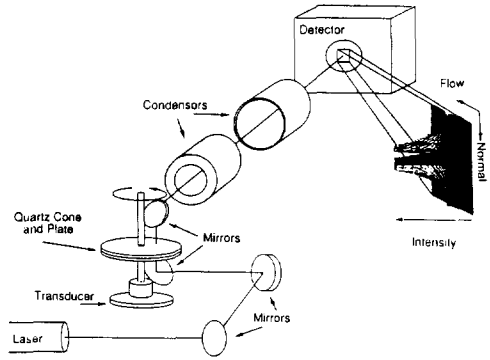


Fig. 2. Schematic of shear light scattering apparatus.

한 범위의 simple shear를 얻을 수 있도록 고안되었다. 특히 2차원 CCD(charge coupled detector)를 부착하여 흐름의 방향에 따른 수평과 수직성분의 산란 강도를 얻을 수 있도록 한 것이 이 장치의 장점²⁰인데, 전체적인 개략도는 Fig. 2에 나타내었다. 정상 상태에서 전단 속도에 따른 빛의 강도 $I(q)$ 를 흐름의 방향에 따라, I_{\parallel} 와 I_{\perp} 으로 나누어 관찰할 수 있고, 산란 벡터 $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ 로 정의 되어진다. 여기서 λ 는 빛의 파장이고 θ 은 산란 각도를 뜻한다.

Cone은 주어지는 일정속도로 회전을 하고 plate에 부착된 transducer로 부터 torque를 측정할 수도 있다. 정상 상태에서의 용액의 혼합정도를 보기 위해서 3분 정도 원하는 전단 속도를 가한 상태에서 산란 데이터를 얻어 낸다. 정지후 진행되는 상분리 과정을 보기 위해서는 일정속도를 가한 후, 정지한 상태에서 시간에 따라 1.6초 간격으로 총 실험시간은 31초 동안 산란 데이터를 OMA(optical multichannel analyzer)를 통해 얻어 낸다.

결과 및 고찰

점도 측정. 본 실험에 사용하고 있는 장치에서 plate에 부착되어 있는 transducer를 이용하여 각 전단 속도에 따른 점도를 측정된 결과로 Fig. 3을 얻게 되었다. 50 : 50의 조성비로 만들어진 8 wt%의 PSD/PB/DOP용액은 주어진 범위내에서는 뉴튼 유체의 성격을 보여주고 있고, 그 값은 3.2 poise로 거

의 일정하다. 낮은 전단 속도에서는 완전히 혼합되지 않고 남아져 있는 droplets 때문에 점도가 크리라고 생각되지만, 각 domain이 서로 간의 흐름(shear flow)에 대한 활성화 에너지가 작아서 큰 차이를 보여주진 못한다. 따라서 전단 속도의 변화에 따른 산란 측정 실험에서 점도의 변화에 대한 영향은 배제할 수 있었다.

전단 속도 변화에 따른 균일화 현상. 산란 강도

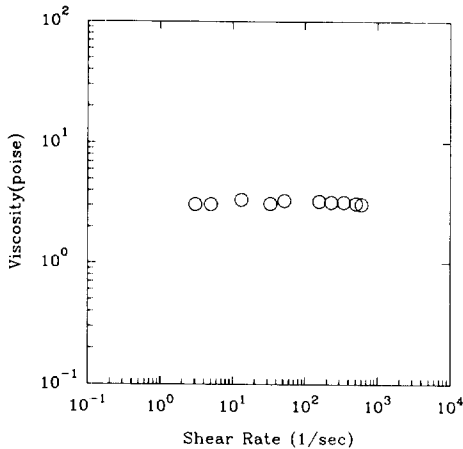


Fig. 3. Steady shear viscosity of PSD/PB/DOP solution measured with the instrument at $T=22^{\circ}\text{C}$.

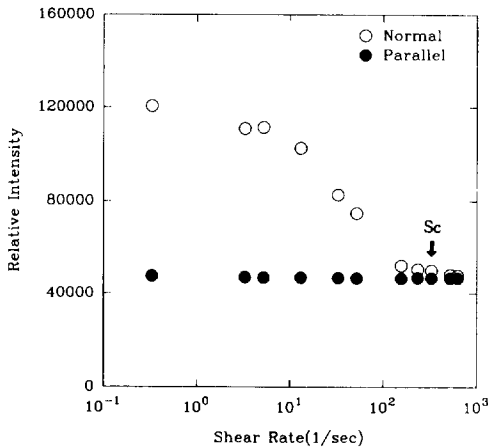


Fig. 4. Integrated intensities($I_{||}$ and I_{\perp}) for the 8wt% solution of PSD/PB/DOP at $T=22^{\circ}\text{C}$ plotted as a function of $\log S$. S_c is the critical shear rate for the homogenization determined from I_{\perp} .

를 흐름에 수직인 I_{\perp} 와 수평인 $I_{||}$ 성분으로 분리하여 전단 속도의 영향을 본 것이 Fig. 4이다. 여기서는 분명하게 빛의 강도가 급격히 떨어지는 점을 얻게 된다. 상온에서 두 상으로 존재하는 50 : 50의 조성을 가진 샘플에, 다양한 전단 속도의 변화를 주어서 정상 상태에서의 산란 정도를 관찰하여 볼 때, 주어진 일정 속도 증가에 따라 그 산란 정도는 거의 약해지는데 특히 전단 흐름에 수직인 성분(I_{\perp} , Normal)은 어느 정도 값을 보여주고 있다가 임계 속도($S_c=329\text{ s}^{-1}$)에 도달하면 갑자기 산란 강도가 떨어지면서 균일화가 이루어져 산란이 전혀 보이지 않게 된다. 반면에 흐름에 수평인 성분 $I_{||}$ 은 거의 일정한 값을 유지하고 있는 것으로 보아, 농도 요동이 전단 응력에 의해 크게 억압되어 있다는 것을 알 수 있다.

낮은 전단 속도에서는 흐름의 방향에 수직하게 산란 패턴이 길게 늘어져 있는데, 이는 용액의 droplets이 전단력의 영향을 받았기 때문이다. 또한 전단 속도를 증가할수록, 산란 패턴은 흐름의 방향에 수직한 방향으로 더욱 심하게 늘어짐을 알 수 있다 (Fig. 5 참고). 이는 droplets이 흐름의 평행한 방향으로 늘어져 있어 비대칭적인 모양을 하고 있기 때문이다. 이러한 현상은 Taylor²¹와 Silberberg과 Kuhn²²에 의해서도 관측 보고 되어 있다. 결과적으로 더욱 큰 전단 속도에서는 droplets이 혼합정도가 커짐에 따라 그들의 산란 정도가 약해져서 균일한 상(single phase)으로 되어 버린다. 이러한 현상을 “shear-induced homogenization”이라고 한다.

전단응력 정지후 진행되는 상분리 과정.

시간에 따른 산란 pattern의 비등방성 : 전단 속도 S 가 $626\text{ s}^{-1}(>S_c)$ 일 때, “shear jump”에 의해 야기된 균일 용액상의 상분리 과정을 시간에 따라 그 변화를 관찰하였다. Fig. 6에서 그 산란 pattern을 비교해 볼 수 있는데, 전형적인 spinodal decomposition과정을 보여준다. Pattern (a)~(e)는 정지후 0초, 7.1초, 11.9초, 21.5초, 31.1초 일때 얻은 결과이다. 다소 비대칭적인 “spinodal ring”의 출현이 전단 응력에 수직인 방향에서 더욱 강하게 보여지면서 31.1초에 도달해서는 등방형태로 돌아온다. 즉 산란 벡터

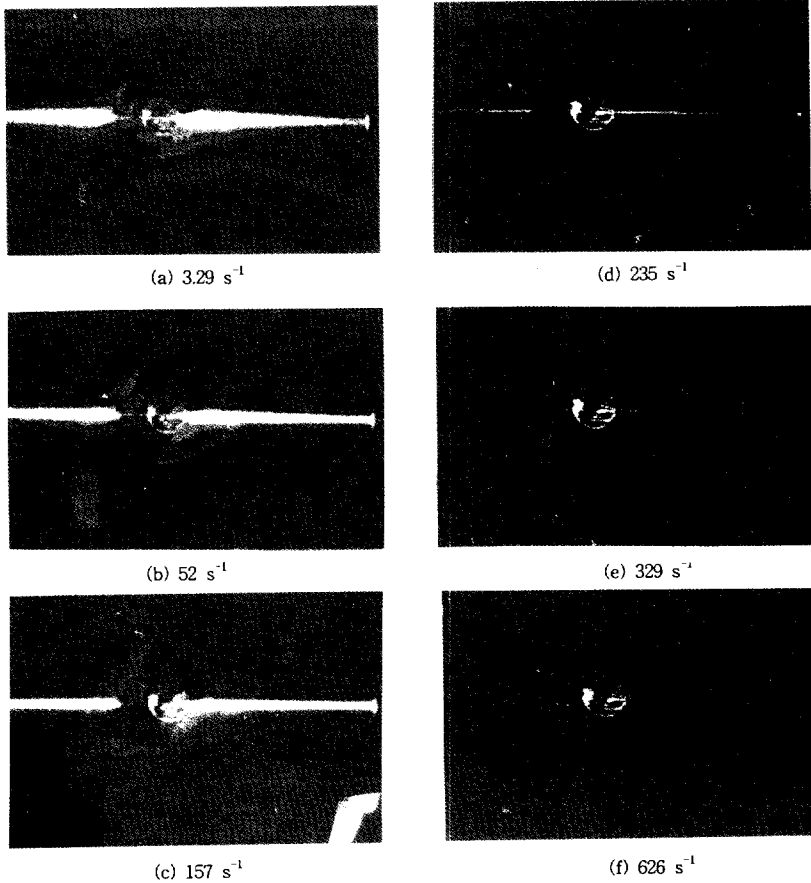


Fig. 5. Small angle light scattering pattern for the PSD/PB/DOP solution at 22°C under steady state shear indicated beneath each pattern. The flow direction is vertical.

q 가 최대점을 보여주는 q_m 의 위치가 점점 안쪽으로 움직이고 있고, 그에 따른 I_m 도 커지고 있다. 특히 전단력의 방향에 대해 수직, 수평인 성분의 각 q_m 의 이동이 다르게 보여주고 있다. 즉 상분리 메카니즘에서 이러한 비등방성 "spinodal ring"은 Hashimoto et al.^{13,23}가 보고한 내용과는 다른 형태이다.

Fig. 7은 두 방향 상분을 각각 분리해서 q 벡터에 따른 산란 강도를 시간에 따라 조사 했는데, 각 방향에 따른 q_m 의 거동이 다르다. 수직인 방향에서는 시간이 지날수록 coarsening process(또는 Ostwald ripening mechanism)^{24,25}를 따라가고 있지만 수평인 쪽에서는 다소 다른 성장 과정을 보여주고 있다.

수직인 경우 대략 10초 이후에는 $q > q_m$ 인 곳에서 급격하게 빛의 산란 강도가 감소함을 보여주고 있는데, 이는 Fig. 8에서 더욱 쉽게 비교가 된다. 즉 q_m 점을 기준으로 해서 산란 강도가 두 방향에 따라서 다른 메카니즘을 따라 상분리가 일어난다는 것을 알 수 있었다.

초기단계 spinodal decomposition의 분석: 시간이 10초내에서 보여지는 초기단계 상분리 과정을 Cahn's linearized theory에 기초를 두고 분석한 Hashimoto et al.¹³의 방법을 따랐다. q_m 이 시간에 따라 감소하고 산란 강도가 시간에 따라 기하급수적으로 변화하지만, 짧은 시간에서는 대략적인 근사 해

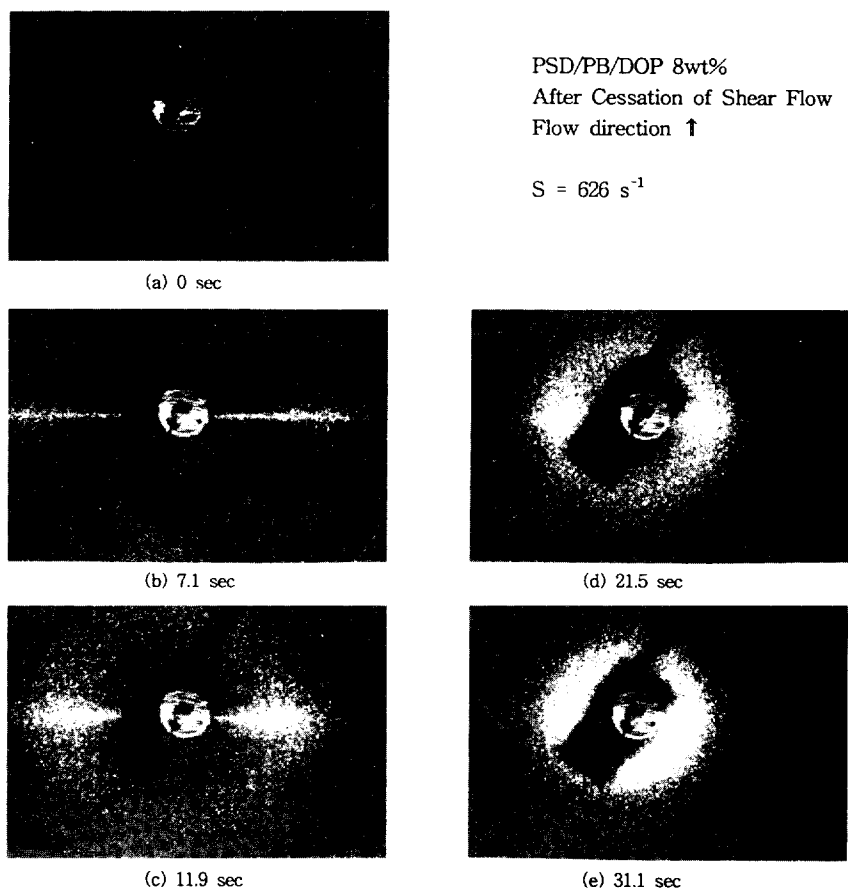


Fig. 6. Time evolution of light scattering patterns after cessation of the steady state shear at $S=626 \text{ s}^{-1}$. (a)~(e) are obtained 0, 7.1, 11.9, 21.5, 31.1 sec after the cessation.

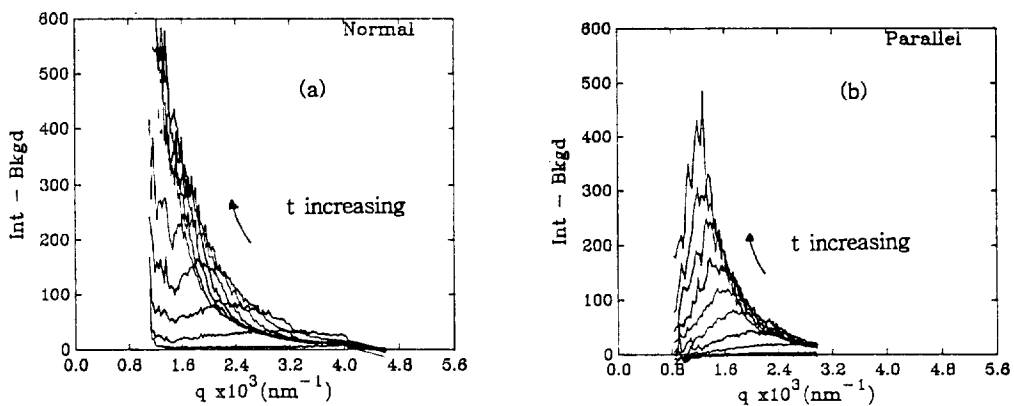


Fig. 7. Intensity contours at the unmixing process after cessation of shear at 626 s^{-1} . (a) normal to flow direction. (b) parallel to flow direction.

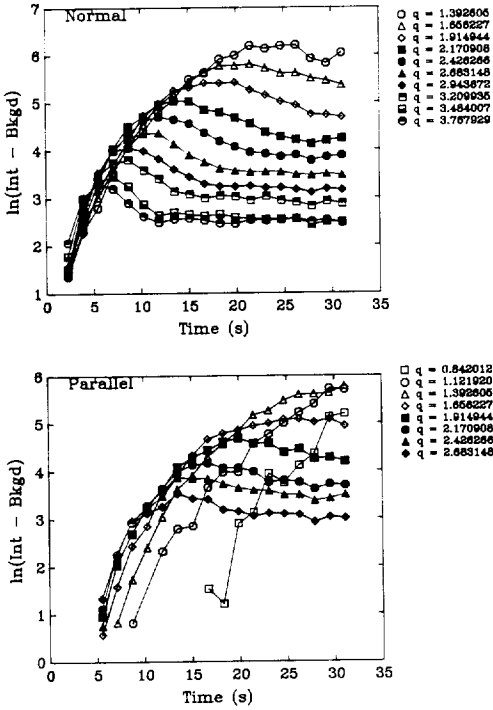


Fig. 8. $\ln[I(q,t)]$ vs. t at various q 's during the early-stage unmixing process induced by the cessation of the steady state shear. Unit of q 's is μm^{-1} .

석을 할 수 있다. 즉 농도 요동의 성장 속도를 알아 보기 위해서 $\ln[I(q, t)]$ 와 시간의 변화(Fig. 8 참조)에 따른 초기의 기울기 값으로 성장속도 $R(q)$ 를 구할 수 있는데, Fig. 9 에서 q^2 에 대한 $R(q)/q^2$ 의 관계는 약간의 벗어남을 보여 줄 뿐 전반적으로 직선 형태이므로 다음과 같은 식으로 표현 된다.

$$R(q) = q^2 D_{app} \left[1 - \frac{q^2}{2 q_m^2(0)} \right] \quad (1)$$

여기서 확산계수 D_{app} 는 $S = 626 \text{ s}^{-1}$ 인 경우에 다음과 같이 얻게 된다.

$$D_{app} = \lim_{q \rightarrow 0} R(q)/q^2 = 7.0 \times 10^4 \text{ nm}^2/\text{s} \quad (2)$$

또한 $q_m(0)$ 은 초기단계의 spinodal decomposition 에서 가장 큰 속도의 성장 요동을 표시하는 wave number인데, $t=0$ 일때 그 값을 외삽했을 때의 수치

이다. 따라서

$$q_m(0) = 3.29 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1} \quad (3)$$

이러한 D_{app} , $q_m(0)$ 은 흐름의 방향에 수직인 성분 에 대한 값들이고, 수평 성분에 대한 초기 기울기 $R(q)$ 는 상분리 과정이 기하급수적으로 성장하는데 초기 시간안에서는 얻어지는 실험 데이터수가 적어 직선 기울기값을 정하는데 문제가 있었다. 더군다나 이러한 해석은 초기 단계에 일어나는 상분리 과정만 설명 가능하다는 한계에 도달한다. Fig. 9의 작은 q ($< 1.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$) 영역에서는 직선에서 다소 벗어나는 곡선형태를 보여주는데, 이것은 삼성분계 혼합물이기 때문이고 임계 농도에서 벗어난 조성에서 실험이 수행되었다는 점이 그 이유가 된다.²⁶

물론 Cahn의 이론²⁷이 간단하면서도 그 메카니즘을 쉽게 이해할 수 있다는 잇점이 있기는 하지만, 특히 고분자 혼합물인 경우와 같이 많은 변수가 작용하는 계에는 이러한 해석 방법이 적당하지 않고 다른 시도와 복합적으로 이루어져야 한다. 즉 시간에 따른 q_m 과 I_m 의 거동을 정확하게 표현할 수 있는 다른 통계적인 이론방법이나 cluster dynamics²⁸⁻³¹가 필요함을 느꼈다. 이에 대해서는 그 결과와 해석이 준비되고 있다.³²

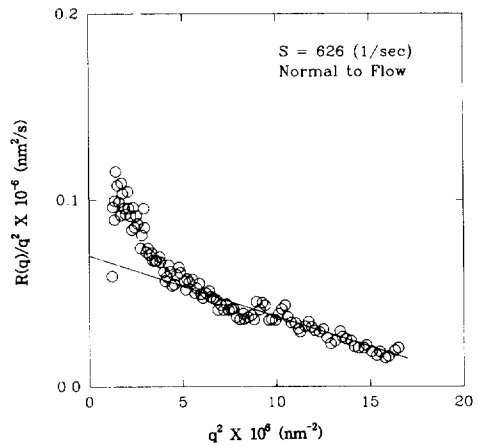


Fig. 9. Analysis of the early stage of the spinodal decomposition based on Cahn's linearized theory²⁶ for PSD/PB/DOP at $S = 626 \text{ s}^{-1}$. $R(q)/q^2$ vs q^2 as determined from the plot of Fig. 8.

결 론

전체 고분자 농도가 8 wt% 인 PS/PB/DOP계에 대해, 상온에서 두 상으로 존재하는 조성의 전단 응력에 대한 혼합 과정과 상분리 현상을 관찰하였다. 새로운 광산란 장치는 shear flow에 대한 수평과 수직 성분에 대한 정보를 분리해서 얻을 수 있었는데, 새롭게 비등방성 형태의 "spinodal ring"을 볼 수 있었다. 또 전단속도가 329 s^{-1} 이상에서는 균일상을 얻게 되는 "shear-induced homogenization" 현상을 관찰하였다. 그리고 초기 단계의 spinodal decomposition을 Cahn의 이론에 의거해서 분석해 본 결과, 흐름 방향에 수직 성분은 설명이 되나 수평 성분은 그렇지 못하였다.

앞으로 말기 단계의 상분리 현상에 대해서는 scaling analysis와 같은 해석 방법을 적용하고, 선형 모델로는 설명할 수 없는 각기 다른 두 방향의 메카니즘의 이해도 명확히 밝혀져야 한다고 생각한다. 또한 임계 조성(critical point)에서도 위와 같은 실험 과정이 똑같이 수행되어 서로 비교 분석해 보는 것도 흥미 있을 것 같다.

참 고 문 헌

- O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979.
- L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends : Thermodynamics and Rheology", Hanser, New York, 1989.
- T. Hashimoto, J. Kumaki, and H. Kawai, *Macromolecules*, **16**, 641, 1983.
- A. Onuki and K. Kawasaki, *Phys. Lett.*, **72**, 233 (1979).
- D. Beysens, M. Gbadamassi, and L. Boyer, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1253 (1979).
- C. Rangel-Nafaile, A. B. Metzner, and K. F. Wissburn, *Macromolecules*, **17**, 1187 (1984).
- G. Ver Strate and W. Philippoff, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **12**, 267 (1974).
- B. A. Wolf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 231 (1980).
- A. S. Lodge, *Polymer*, **2**, 195 (1961).
- A. J. McHugh and E. H. Forrest, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B11(2)**, 219 (1975).
- A. I. Nakatani, H. Kim, Y. Takahashi, Y. Matshushita, A. Takano, B. Bauer, and C. C. Han, *J. Chem. Phys.*, **93**, 795 (1990).
- A. I. Nakatani, Y.-B. Ban, and C. C. Han, Presented in Fall meeting of the American Chemical Society, Washington D.C. (1992)
- T. Hashimoto, T. Takebe, and R. Sawaoka, *J. Chem. Phys.*, **91**, 4369 (1989)
- I. Hindawi, J. S. Higgins, A. F. Galambos, and R. A. Weiss, *Macromolecules*, **23**, 670 (1990)
- L. P. Rector, K. A. Mazich, and S. H. Carr, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **(B)27**, 421 (1988).
- J. D. Katsaros, M. F. Malone, and H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1434 (1989).
- J. Lyngaae-Jorgensen and K. Sondergaard, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 344 (1987).
- E. Helfand and G. H. Fredrickson, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 2468 (1989).
- A. Onuki, Taniguchi Conf. on Polymer Research by Neutron Scattering, Kyoto, Japan, Nov. 1989.
- A. I. Nakatani, D. A. Waldow, and C. C. Han, *Rev. Sci. Instrum.*, **63(7)**, 3590 (1992).
- G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, **A138**, 41(1923) ; *ibid.*, **A146**, 501 (1934).
- A. Silbergberg and W. Kuhn, *J. Polym. Sci.*, **13**, 21 (1954).
- T. Takebe and T. Hashimoto, *Polym. Commun.*, **29**, 227 (1988).
- E. D. Siggia, *Phys. Rev.*, **A20**, 595 (1979).
- I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 35 (1961).
- K. Sasaki and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **17**, 2818 (1984).
- J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, **42**, 93 (1965).
- T. Hashimoto, *Phase Transitions*, **12**, p. 47 (1988).
- B. A. Wolf, *Macromolecules*, **17**, 615 (1984).
- A. Onuki, *J. Chem. Phys.*, **85**, 1122 (1986).
- P. G. de Genne, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4756 (1980).
- Y.-B. Ban, A. I. Nakatani and C. C. Han, in preparation.